

D2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01318078 A**

(43) Date of publication of application: **22.12.89**

(51) Int. Cl

C09K 11/08
// H01J 31/15

(21) Application number: **63149602**

(22) Date of filing: **17.06.88**

(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **KIMURA KAZUHIRO**
SUMITOMO MITSUSACHI
UCHIMURA KATSUNORI

(54) SLOW ELECTRON BEAM-EXCITED PHOSPHOR
AND ITS PRODUCTION

and the activator is Mn, Ce or Tb is coated with 0.1-25wt.% component (b).

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PURPOSE: To obtain a phosphor of an improved luminance by coating the surface of a phosphor with particles of a specified conductivity imparting substance.

CONSTITUTION: In and Ti are coprecipitated in the form of a carbonate, oxalate, succinate or hydroxide, and the obtained precipitate is burned at 600-1800°C for 1-12hr to obtain particles (b) of a conductivity imparting substance having a particle diameter of 0.01-5μm and comprising an indium titanate compound of the formula (wherein $0 < x \leq 4$; $0 \leq y \leq 2$; and M is Sn, Sb, W, Zn, Cd, Nb or K). The surface of a particle of a phosphor (a) selected from a sulfide phosphor (i) wherein the matrix is ZnS, (ZnCd)S or CdS, the activator is Ag, Zn, Cu, Au or Mn, the first coactivator is Cl, Br, I, F or Al, and the second coactivator is Na, K, Li or the like, an oxide, aluminate or silicate phosphor (ii) wherein the matrix is ZnO, SnO₂ or the like, and the activator is Zn, Eu or the like, an oxysulfide phosphor (iii) wherein the matrix is Y₂O₂S, Gd₂O₂S or the like, and the activator is Eu, Tb or the like, and a phosphate phosphor (iv) wherein the matrix is LaPO₄ or the like,

I n ₂ T i x M y O ₃

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-318078

⑤ Int.Cl.⁴
C 09 K 11/08
// H 01 J 31/15

識別記号 庁内整理番号
G-7215-4H
E-6722-5C

④ 公開 平成1年(1989)12月22日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全8頁)

⑭ 発明の名称 低速電子線励起蛍光体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-149602

⑰ 出 願 昭63(1988)6月17日

⑱ 発 明 者 木 村 和 宏 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 住 友 三 幸 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 内 村 勝 典 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社
内
⑲ 出 願 人 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

低速電子線励起蛍光体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $In_2 Tl_x My O_5$ ($0 < x \leq 4$, $0 \leq y \leq 2$, MはSn、Sb、W、Zn、Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた少なくとも一種を示す) で表わされる、粒径が0.01~5 μm のチタン酸インジウム化合物からなる導電性付与物質粒子を、蛍光体粒子表面に0.1~25重量%被覆してなる低速電子線励起蛍光体。

(2) 前記蛍光体は、ZnS、(ZnCd)SまたはCdSを母体とし、Ag、Zn、Cu、AuおよびMnからなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とし、Cl、Br、I、F及びAlからなる群から選ばれた少なくとも一種を第一の共付活剤とし、Na、K、Li、Rb、Cs、(Ga, In, Sn, Pb, Te, Ce, Eu)、B、P、Ge、Si、Ti、Ba、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも一種を

第二の共付活剤とする硫化物系蛍光体、ZnO、SnO₂、In₂O₃、Al₂O₃、 $Y_3 Al_5 O_{12}$ 、 $Zn_2 SiO_4$ 、 $Y_3 (Al \cdot Ga)_5 O_{12}$ 、 $Y_2 O_3$ 、 $(Y \cdot Gd)_2 O_3$ 、Gd₂O₃、La₂O₃、 $Y_2 SiO_5$ または YVO_4 を母体とし、Zn、Eu、Tb、Ce、Cr及びMnからなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とする酸化物、アルミネート又はシリケート系蛍光体、 $Y_2 O_2 S$ 、 $(Y \cdot Gd)_2 O_2 S$ 、Gd₂O₂SまたはLa₂O₂Sを母体とし、Eu、Tb、Dy及びPrからなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とする酸硫化物系蛍光体、または $(ZnCa)_3 (PO_4)_2$ または $LaPO_4$ を母体とし、Mn、Ce及びTbからなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とする磷酸塩系蛍光体である請求項1に記載の低速電子線励起蛍光体。

(3) In及びTlを炭酸塩、シュウ酸塩、コハク酸塩または水酸化物として共沈させる工程、比濁を焼成して、粒径が0.01~5 μm のチタ

ン酸インジウム化合物粉末を得る工程、及びこのチタン酸インジウム化合物粉末により低速電子線励起蛍光体を処理する工程を具備する低速電子線励起蛍光体の製造方法。

(4) 前記In及びTlに加え、さらにSn、Sb、W、Zn、Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた少なくとも一種を共沈させる請求項3に記載の低速電子線励起蛍光体の製造方法。

(5) 前記チタン酸インジウム化合物は、一般式 $\text{In}_2\text{Tl}_x\text{MyO}_5$ ($0 < x \leq 4$, $0 \leq y \leq 2$, MはSn、Sb、W、Zn、Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた少なくとも一種を示す)で表わされる請求項3または4に記載の低速電子線励起蛍光体の製造方法。

(6) 前記沈澱の焼成は、600～1800℃の温度で1～12時間行われる請求項3に記載の低速電子線励起蛍光体の製造方法。

(7) 前記共沈させる工程は、In化合物およびTl化合物を重炭酸アンモニウム、シュウ酸、コハク酸または水酸化アンモニウムと反応さ

せることにより行われる請求項3に記載の低速電子線励起蛍光体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高輝度の低速電子線励起蛍光体及びその製造方法に関する。

〔従来技術〕

低速電子線を用いる表示管は、VTR、オーディオ、乗用車、家庭用電化製品等の表示に多用されている。低速電子線は、電子のエネルギーが低いので、通常の蛍光体では殆ど発光しない。そのため、低速電子線によっても蛍光体を発光させるため、従来、 In_2O_3 、 SnO_2 、 TlO_2 、 ZnO 、 WO_3 等の導電性酸化物の粉末を蛍光体に混合し、蛍光体に導電性を持たせることが提案されている(特開昭52-10873号、特開昭52-10875号等)。但し、これらの導電性酸化物の中で、実用化されているのは In_2O_3 のみである。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、従来、蛍光体に導電性を持たせるために用いられていた In_2O_3 は、粒子が不ぞろいなため、蛍光体と混合しても蛍光体粒子表面に均一に付着されず、また体色が黄色いため、蛍光体の輝度を充分にとりだせないという欠点があった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、低速電子線励起蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、所定のチタン酸インジウム化合物を蛍光体と混合し、蛍光体粒子表面に付着せしめることにより、従来のものに比べ輝度が大幅に高い、低速電子線励起蛍光体が見出され、本発明をなすに至った。

即ち、本発明の低速電子線励起蛍光体は、一般式 $\text{In}_2\text{Tl}_x\text{MyO}_5$ ($0 < x \leq 4$, $0 \leq y \leq 2$, MはSn、Sb、W、Zn、Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた少なくとも一種を示す)で表わされる、粒径が0.01～5μmのチタン酸インジウム化合物からなる導電性付与物

質粒子を、蛍光体粒子表面に0.1～25重量%被覆してなることを特徴とする低速電子線励起蛍光体を提供する。

上述の一般式において、xは4以下であり、4を越えると In_2O_3 のみを用いた場合に比べ輝度が低下し、好ましくない。

また、導電性付与物質粒子の被覆量は0.1～25重量%であり、0.1重量%未満では被覆の効果がなく、25重量%を越えると輝度が低下し、好ましくない。

更に本発明は、In及びTlを炭酸塩、シュウ酸塩、コハク酸塩または水酸化物として共沈させる工程、沈澱を焼成して、粒径が0.01～5μmのチタン酸インジウム化合物粉末を得る工程、及びこのチタン酸インジウム化合物粉末により低速電子線励起蛍光体を処理する工程を具備する低速電子線励起蛍光体の製造方法を提供する。前記In及びTlに加え、さらにSn、Sb、W、Zn、Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた少なくとも一種を共沈させてもよい。

前記沈殿の焼成は、600～1800℃の温度で1～12時間行なうことが好ましい。

次に、本発明の蛍光体の製造方法についてより具体的に説明する。

まず、本発明の蛍光体の粒子表面に付着されるチタン酸インジウム化合物を、次のようにして製造する。即ち、 InCl_3 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 等と、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 等とを、重炭酸アンモニウム、シュウ酸、コハク酸、 $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ 等と反応させて共沈させ、乾燥した後、600～1800℃の温度で1～12時間焼成する。次に、必要に応じてガラスビーズミルを施し、水洗およびふるい分けを行なった後、乾燥してふるい分けし、粒径を5 μm 以下、好ましくは0.1～2 μm に調整する。 In と Ti のモル比は、 $\text{Ti}/\text{In}=0.0005\sim 2$ で有効であるが、0.1～1.5の範囲がより好ましい。なお、 In および Ti の他に、 Sn 、 Sb 、 W 、 Zn 、 Cd 、 Nb および K のうちの少なくとも一種を加えて共

沈させてもよい。なお、この場合には、 BaCO_3 、 H_3BO_3 等の融剤を用いて焼成してもよい。

次に、以上のようにして得たチタン酸インジウム化合物を蛍光体粒子表面に付着させる。この付着は、チタン酸インジウム化合物と蛍光体とを、例えば水中で分散し、 HAC 、 NaOH 等により pH 調整するか、又はアクリルエマルジョン等の有機化合物を接着剤として用いることにより行なうことが出来る。

本発明は、 ZnS 、 $(\text{ZnCd})\text{S}$ または CdS を母体とし、 Ag 、 Zn 、 Cu 、 Au および Mn からなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とし、 Cl 、 Br 、 I 、 F 及び Al からなる群から選ばれた少なくとも一種を第一の共付活剤とし、 Na 、 K 、 Li 、 Rb 、 Cs 、 Ga 、 Tl 、 Sn 、 Pb 、 Tb 、 Ce 、 Eu 、 B 、 P 、 Ge 、 Si 、 Ti 、 Ba 、 Mg 、 Ca 及び Sr からなる群から選ばれた少なくとも一種を第二の共付活剤とする硫化物系蛍光体、 ZnO 、 SnO_2 、

In_2O_3 、 Al_2O_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Zn_2SiO_4 、 $\text{Y}_3(\text{Al}\cdot\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ 、 Y_2O_3 、 $(\text{Y}\cdot\text{Gd})_2\text{O}_3$ 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2SiO_5 または YVO_4 を母体とし、 Zn 、 Eu 、 Tb 、 Ce 、 Cr 及び Mn からなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とする酸化物、アルミネート又はシリケート系蛍光体、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $(\text{Y}\cdot\text{Gd})_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ または $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ を母体とし、 Eu 、 Tb 、 Dy 及び Pr からなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とする酸硫化物系蛍光体、または $(\text{ZnCa})_3(\text{PO}_4)_2$ 若しくは LaPO_4 を母体とし、 Mn 、 Ce 及び Tb からなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とする磷酸塩系蛍光体等、低速電子線に用いられるすべての蛍光体に適用可能である。

上記酸化物系蛍光体としては、 ZnO/Zn 、 SnO_2/Eu 、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Eu}$ 、 In_2O_3 等があり、アルミネート系蛍光体としては、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al}$

$\cdot\text{Ga})_5\text{O}_{12}/\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al}\cdot\text{Ga})_5\text{O}_{12}/\text{Ce}$ 等があり、シリケート系蛍光体としては、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}\cdot\text{As}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}$ 等があり、酸硫化物系蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}/\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}/\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}/\text{Tb}$ 等があり、磷酸塩系蛍光体としては、 $(\text{Zn}\cdot\text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2/\text{Mn}$ 、 $\text{Cd}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3/\text{Mn}$ 等がある。

(作用)

In 及び Ti を炭酸塩、シュウ酸塩、コハク酸塩または水酸化物として共沈させ、沈殿を焼成すると、粒子の形のそろった、体色が黄白色のチタン酸インジウム化合物粉末が得られる。このチタン酸インジウム化合物粉末によって低速電子線励起蛍光体を処理することにより、チタン酸インジウム化合物粉末は蛍光体表面に均一に付着し、高輝度の低速電子線励起蛍光体を得られる。

(効果)

本発明によると、電子エネルギーが低い低速

電子線によっても容易に発光する、従来の蛍光体に比べ大幅に輝度が高い、低速電子線励起蛍光体が提供される。

【実施例】

以下、本発明の種々の実施例を示し、本発明の効果をより具体的に説明する。

実施例 1

1モルの InCl_3 と1モルの $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ とを含有する20%水溶液を調製し、一方、シュウ酸の20%溶液を調製し、これらを80℃の温度下で攪拌しながら反応させ、 $(\text{In} \cdot \text{Ti})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を共沈させた。沈澱を分離した後、石英ルツボに充填し、900℃で10時間焼成した。焼成粉末をルツボから取出した後、水洗し、ふるい分けして、粒径0.9 μm 、比重5.64の In_2TiO_5 粉末を得た。

この粉末の顕微鏡写真(10,000倍)を第1図に示す。一方、従来、導電性付与物質として用いられていた In_2O_3 の顕微鏡写真(10,000倍)を第2図に示す。第1図と第

2図とを比較し、蛍光体粒子表面に In_2TiO_5 が被覆された蛍光体を得た。一方、比較のため、本実施例と同一の $(\text{ZnCd})\text{S}/\text{Au} \cdot \text{Al}$ 蛍光体に平均粒径1 μm の In_2O_3 を12重量%混合して、蛍光体を得た。

以上の2種類の蛍光体について、低速電子線ダイヤモンド装置により、電圧50V、電流密度2mA/cm²の条件で輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は120%であり、従来の In_2O_3 を含む蛍光体の相対輝度100%に対し20%高かった。

次に、 In_2TiO_5 の被覆量、 In_2O_3 の混合量を種々変化させて、それによる蛍光体の輝度の変化を測定した。その結果を第7図に示す。第7図において、実線は本実施例で得た In_2TiO_5 を被覆した場合を示し、破線は In_2O_3 を混合した場合を示す。第7図のグラフから、0.1~2.5重量%の被覆量において、本実施例の蛍光体は従来の蛍光体に比べ、高い輝度を示すことがわかる。

2図との比較から、本実施例で得た In_2TiO_5 の形状は、 In_2O_3 に比較し丸いことがわかる。

第3図は In_2O_3 のX線回折図、第4図は TiO_2 のX線回折図、第5図は以上のようにして得た In_2TiO_5 のX線回折図である。第5図と第3図及び第4図との比較から、本実施例で得た In_2TiO_5 は、明らかに In_2O_3 及び TiO_2 とは異なる化合物であることがわかる。

また、本実施例で得た In_2TiO_5 と In_2O_3 の反射率を測定したところ、第6図に示す結果を得た。第6図において、実線は本実施例で得た In_2TiO_5 の反射率を示し、破線は In_2O_3 の反射率を示す。第6図のグラフから、本実施例で得た In_2TiO_5 は In_2O_3 に比べ、より白い体色であることがわかる。

次に、以上の In_2TiO_5 120gと $(\text{ZnCd})\text{S}/\text{Au} \cdot \text{Al}$ からなる黄色発光蛍光体1kgとを2.5ℓの水中で充分分散し、HACによりpH5に調整した後、分離および乾

実施例 2

実施例1と同様にして調製された平均粒径1.2 μm の In_2TiO_5 150gと $\text{ZnS}/\text{Cu} \cdot \text{Al}$ 、Li からなる緑色発光蛍光体1kgとを2.5ℓの水中で充分分散し、NaOHによりpH9に調整した後、分離および乾燥し、蛍光体粒子表面に In_2TiO_5 が被覆された蛍光体を得た。一方、比較のため、本実施例と同一の $\text{ZnS}/\text{Cu} \cdot \text{Al}$ 、Li 発光蛍光体に平均粒径1 μm の In_2O_3 を15重量%混合して、蛍光体を得た。

以上の2種類の蛍光体について、実施例1と同様にして輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は115%であり、従来の In_2O_3 を含む蛍光体の相対輝度100%に対し15%高かった。

実施例 3

実施例1と同様にして調製された平均粒径2 μm の In_2TiO_5 100gと、 ZnS/Ag

・Cℓ・Mg・Bからなる青色発光蛍光体1kgと、2% K_2SiO_3 20ccとを水中で充分分散しながら2% $Al(NO_3)_3$ 10ccを加え、 NH_4OH によりpH7.0に調整した後、分離および乾燥し、蛍光体粒子表面に In_2TiO_5 が被覆された蛍光体を得た。一方、比較のため、本実施例と同一の $ZnS/Ag \cdot C\ell \cdot Mg \cdot B$ 蛍光体に平均粒径 $2\mu m$ の In_2O_3 を10重量%混合して、蛍光体を得た。

以上の2種類の蛍光体について、実施例1と同様にして輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は112%であり、従来の In_2O_3 を含む蛍光体の相対輝度100%に対し12%高かった。

実施例4

1モルの $InCl_4$ と、0.5モルの $Ti(NO_3)_4$ と、0.1モルの $SnCl_2$ とを含む20%水溶液を調製し、一方、シュウ酸の20%溶液を調製し、これらを80℃の温度下で攪拌しながら反応させ、 $(In \cdot Ti)_2$

$(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ を共沈させた。沈澱を分離した後、石英ルツボに充填し、900℃で2.5時間焼成した。焼成粉末をルツボから取出した後、ガラスビーズミルを施して粉砕した後、水洗し、ふるい分けして、粒径 $0.5\mu m$ の In_2TiSnO_5 粉末を得た。

次に、以上の In_2TiSnO_5 160gと ZnS/Zn からなる青色発光蛍光体1kgとを2.5ℓの水中で充分攪拌しながら40%アクリルエマルジョン10ccを加え、HACによりpH5に調整した後、分離および乾燥し、蛍光体粒子表面に In_2TiSnO_5 が被覆された蛍光体を得た。一方、比較のため、本実施例と同一の ZnS/Zn 蛍光体に平均粒径 $0.6\mu m$ の In_2O_3 を16重量%混合して、蛍光体を得た。

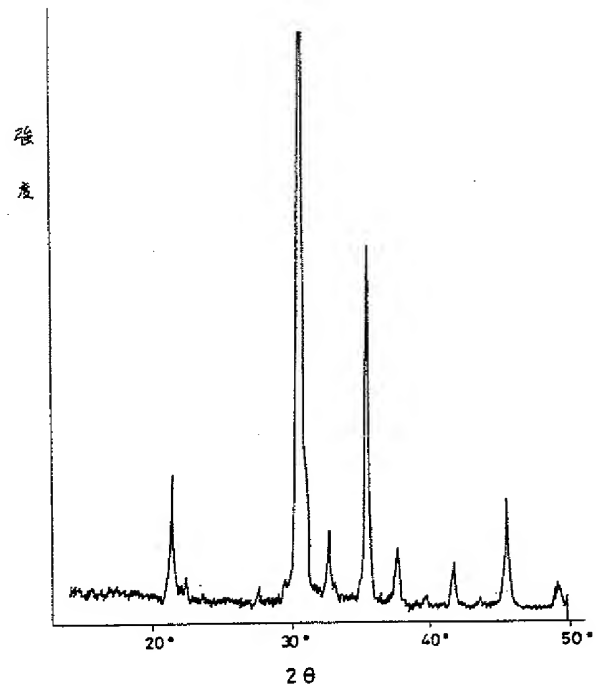
以上の2種類の蛍光体について、低速電子線ダイヤモンド装置により、電圧30V、電流密度1mA/cm²の条件で輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は118%であり、従来の In_2O_3 を含む蛍光体の相対輝度100

%に対し18%高かった。

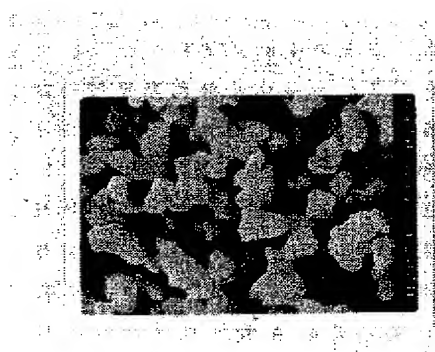
次に、 In_2TiSnO_5 の被覆量、 In_2O_3 の混合量を種々変化させて、それによる蛍光体の輝度の変化を測定した。その結果を第8図に示す。第8図において、実線は本実施例で得た In_2TiSnO_5 を被覆した場合を示し、破線は In_2O_3 を混合した場合を示す。第8図のグラフから、0.1~25重量%の被覆量において、本実施例の蛍光体は従来の蛍光体に比べ、高い輝度を示すことがわかる。

4. 図面の簡単な説明

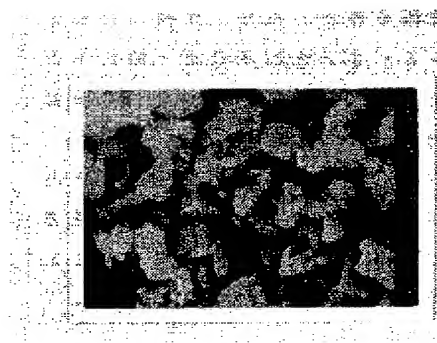
第1図は本発明の一実施例において得られた In_2TiO 粉末の顕微鏡写真図、第2図は従来の In_2O_3 粉末の顕微鏡写真図、第3図は In_2O_3 のX線回折図、第4図は TiO_2 のX線回折図、第5図は In_2TiO_5 のX線回折図、第6図は本発明の一実施例に係る蛍光体の反射率を示す特性図、第7図および第8図は、本発明の蛍光体と従来の蛍光体の輝度を比較して示す特性図。



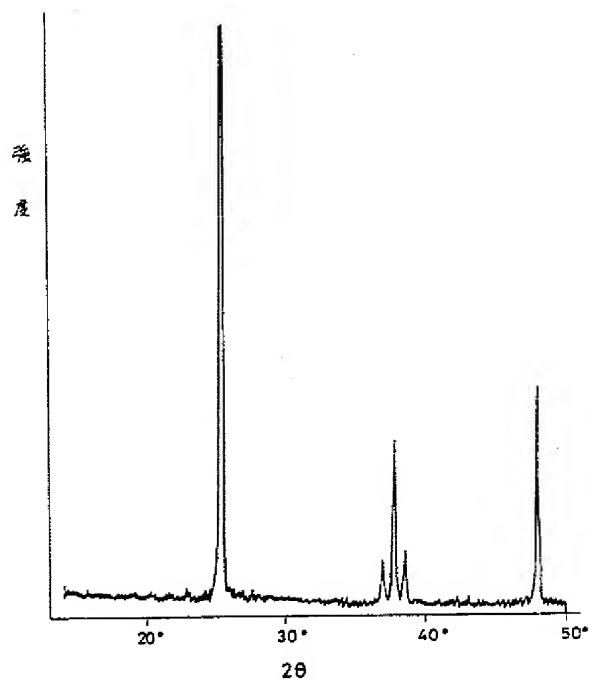
第3図



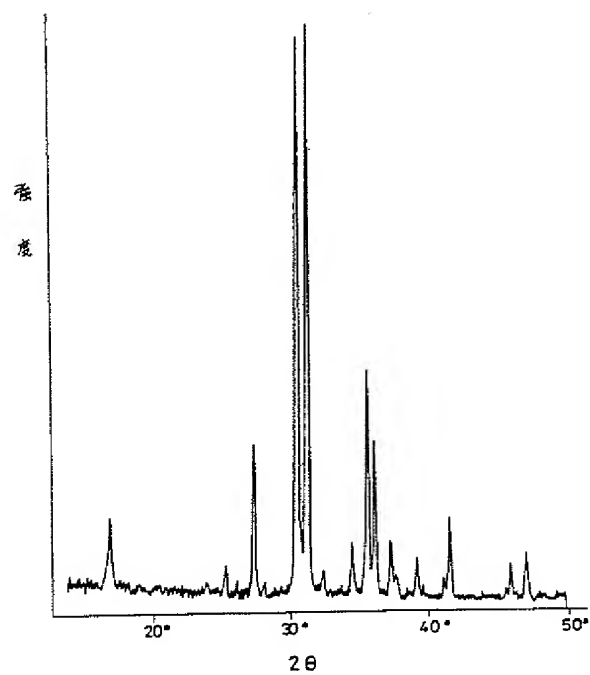
第 1 図



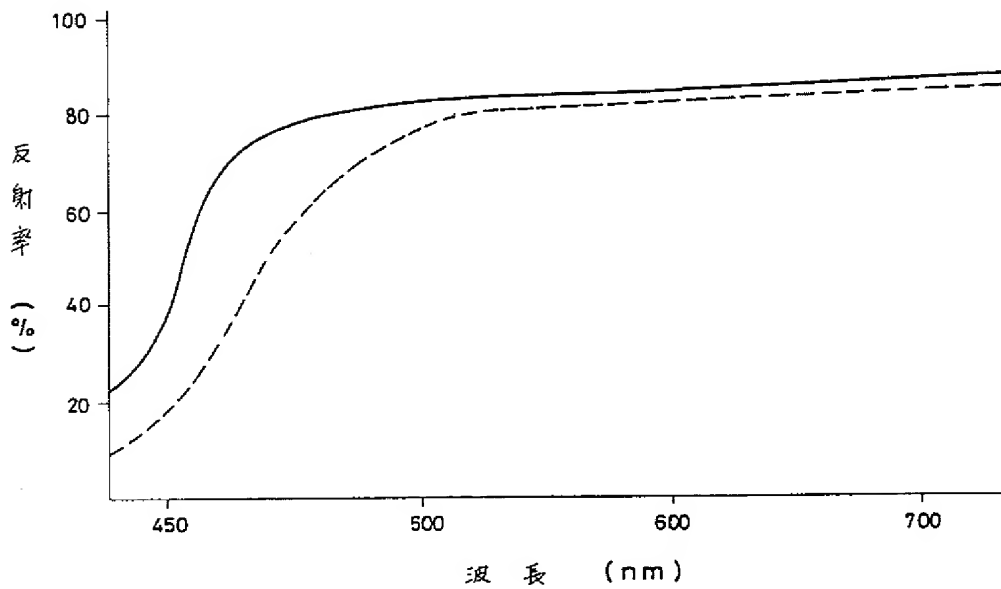
第 2 図



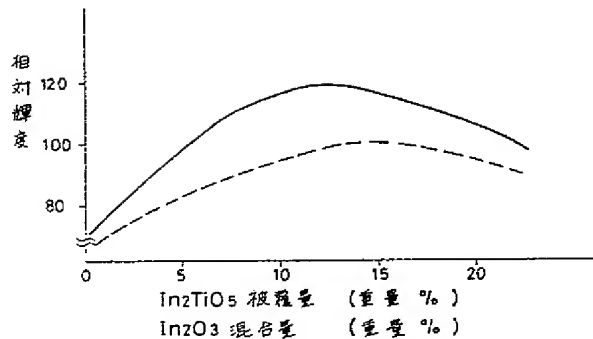
第 4 図



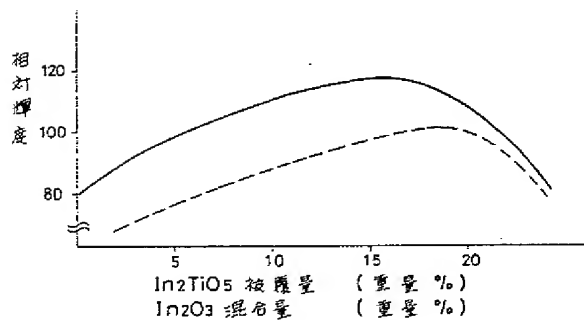
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

手続補正書 (方式)

昭和 年 63.10.27 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

特願昭 63-149602 号

2. 発明の名称

低速電子線励起蛍光体及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

日 亜 化 学 工 業 有 限 公 司

4. 代 理 人

東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 UBEビル

〒 100 電話 03 (502) 3181 (大代表)

(5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 補正命令の日付

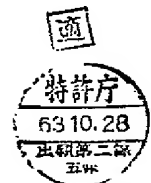
昭和 63 年 9 月 27 日

6. 補正の対象

明 細 書

方 式
特 交

廣 山



7. 補正の内容

明細書第17頁第13行目および14行目の
「顕微鏡写真図」を「粒子構造を示す顕微鏡写真
図」と訂正する。